

It was considered as a copper pipe the tube outer diameter of 9.52 mm, the thickness of 0.30 mm, and 800 m in length, regular winding picking was performed, and it was considered as the form of level WAUNDO. After the mixed gas of 95% of the nitrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use and 5% of hydrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use replaced the inside of these coiled copper pipes, the both ends of the pipe were closed and the annealing process was performed on the same conditions as Example 1 in DX gas atmosphere. In accordance with the same method as Example 1, residual oil quantity was measured after the annealing process. As a result, as shown in Table 10, a lot of bottom oil was accepted.

[0058]
[Table 10]

管内置換ガス組成	潤滑油の組成 (試験材No.)	残油量 評価
水素ガス 100%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	5
	No. 15	5
水素ガス 5% 窒素ガス 95%	No. 3	2
	No. 6	2
	No. 14	2
	No. 15	2
	潤滑油A	2
	潤滑油B	2

[0059]
[Effect of the Invention]According to this invention, it excels in lubricity and the copper pipe internal lubricating oil which can reduce the bottom oil after an annealing process substantially is provided. A hydrogen feeder is installed by using the lubricating oil concerned, and it becomes possible by replacing with the introductory process of the conventional non-oxidizing gas to manufacture a tube interior low bottom oil copper pipe, without changing most conventional processes by the existing equipment constituent only by introducing hydrogen gas. This tube interior low bottom oil copper pipe can be conveniently used as an air conditioner, refrigeration and the object for cold storage equipment, and a copper pipe for heat transfer. The document which indicated the chemical formula etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186291

(P2000-186291A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 1 0 M 111/04

C 1 0 M 111/04

4 H 1 0 4

// (C 1 0 M 111/04

107:08

105:18)

C 1 0 N 20:00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-13588

(22) 出願日 平成11年1月21日 (1999.1.21)

(31) 優先権主張番号 特願平10-291220

(32) 優先日 平成10年10月13日 (1998.10.13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 土屋 昭則

神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸
製鋼所秦野工場内

(74) 代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅管加工用潤滑油

(57) 【要約】

【課題】 焼鈍炉内において長尺コイル銅管の内面にページ等の特別な残油除去処理を施すことなく、低コストで管内残油を低減することができ、これにより、銅管のろう付性を向上させると共に、抽伸又は転造時の潤滑性を高めて焼付きを防止することができ、更に、焼鈍後の残留物が冷凍システムに悪影響を及ぼすことを防止することができる銅管加工用潤滑油を提供する。

【解決手段】 銅管加工用潤滑油は、潤滑油全質量あたり、ポリブテン：60乃至99.5質量%及び2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物：0.5乃至40質量%を含有する。また、このポリブテンは赤外全反射吸収法により赤外吸光度Iを測定した場合に、1230 cm⁻¹における反射1回あたりの赤外吸光度Iが0.025以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潤滑油全質量あたり、ポリブテン：60乃至99.5質量%及び2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物：0.5乃至40質量%を含有し、前記ポリブテンは赤外全反射吸収法により赤外吸光度Iを測定した場合に 1230 cm^{-1} における反射1回あたりの赤外吸光度Iが0.025以上であることを特徴とする銅管加工用潤滑油。

【請求項2】 40℃における動粘度が50乃至500 $\text{ mm}^2/\text{秒}$ であることを特徴とする請求項1に記載の銅管加工用潤滑油。

【請求項3】 前記ポリブテンの含有量及び前記2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の含有量は総量で90質量%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銅管加工用潤滑油。

【請求項4】 銅又は銅合金管の調質熱処理用内面潤滑油として使用することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の銅管加工用潤滑油。

【請求項5】 コイル状に巻き取られる銅又は銅合金管を加工するときに、前記銅又は銅合金管の内面に供給されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の銅管加工用潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エアコン及び冷蔵庫等の冷凍システムの熱交換器等に使用される長尺焼鈍コイル銅管等の抽伸及び転造用として好適である銅管加工用潤滑油に関し、特に、コイル状として焼鈍した後の残留物（管内残油及びその他の炭化物等）が少ないと共に、管内面の潤滑性及び加工工具の焼付き防止性を向上させることができる銅管加工用潤滑油に関する。なお、本願明細書において銅管というときは、純銅管の外に、銅合金管も含むものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ルームエアコン、パッケージエアコン、自動車用エアコン、冷蔵庫、除湿器、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース及び化学プラント等の冷凍システムの熱交換器等には、伝熱管が使用されている。この伝熱管としては、加工性、伝熱性、施工性及び耐食性を考慮して、銅管を加工した後、焼鈍により軟化させた長尺のコイル状の銅管等が使用されている。このような長尺焼鈍コイル銅管の製造過程においては、素管に対してその内面及び外面に潤滑油を使用する抽伸工程によって銅管に加工され、これをコイル状に巻き取った後、還元雰囲気又は不活性雰囲気中において、500℃以上の温度で加熱焼鈍が施される。この焼鈍条件としては、約500℃の温度で数10分間の加熱後に冷却されて、所定の調質を得るものとしている。

【0003】ところで、銅管に抽伸加工を施す場合には、従来より、主としてポリブテンのような高粘度の高

分子合成炭化水素に脂肪酸エステル又はイソパラフィン等を添加することにより動粘度を調整した潤滑油を、管の内面及び外面等を使用している。そして、長尺コイル銅管の焼鈍サイクルである約500℃で数10分間の加熱処理を銅管に対して施した場合に、従来より使用されているこれらの潤滑油は、気化するか又は一部が低分子量化されて気化する。

【0004】しかしながら、この焼鈍サイクルでは、潤滑油の低分子量化が十分に進まないことがあり、その結果、常温で気化しない成分が生成されることがある。従って、コイル長が長い場合又は管径が小さい銅管の場合には、ガス化された潤滑油成分の体積膨張のみでは、銅管加工に使用した内面潤滑油は完全には管外に排出されないことがある。これにより、冷却過程においてガス成分の一部が凝縮し、管内に残油及び残渣を生成してしまう。

【0005】また、近時、環境保全のためにフロン規制が実施されており、冷凍空調機に使用される冷媒としては、従来のハイドロクロロフルオロカーボン系（HFC系）及びクロロフルオロカーボン系（CFC系）の代わりに、塩素が含有されていないハイドロフルオロカーボン系（HFC系）の冷媒が使用されるようになってきている。

【0006】しかし、HFC系冷媒は炭化水素系の油とは相溶しないので、銅管内に油分が残留している場合に、冷凍システムにおいて、管内の残油が冷凍システムの運転に支障をきたしたり、コンタミネーション（汚染）によるキャピラリーの目詰まり等の問題を引き起こすことがある。

【0007】更に、長尺コイル銅管の管内残油は、冷凍システムの熱交換器の組立作業時のろう付作業において、ガスを発生させたり、炭化物を生成してろう付け不良を引き起こす原因ともなっている。このような種々の欠点を解決するために、長尺コイル銅管の管内残油の低減及び焼鈍後の残留物が冷凍システムに及ぼす影響の低減が強く要望されてきている。

【0008】従来におけるこのような長尺コイル銅管内の残油低減方法としては、加熱焼鈍時に排気ポンプを使用するか、又は真空室において管内ガスを吸引除去する方法がある。また、加熱焼鈍時に窒素又は不活性ガスで管内ガスをパージする方法も提案されている（特開平6-279860号公報、特開平7-197283号公報）。更に、両者を組み合わせることにより管内面の潤滑油残存を低減することができることも公知である（特開平6-228649号公報）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銅管の加熱焼鈍時に銅管内の残存ガスを排気ポンプにより吸引除去する方法、真空室で管内ガスを吸引除去する方法、又は管内ガスを不活性ガス等でパージする方法を使用す

る場合には、そのための設備改造が必要になると共に、生産性が低下し、製造コストが上昇してしまうという問題点がある。また、潤滑油の動粘度が調整されていないか、又は動粘度を調整するための溶剤及び油性剤等が適切に選択されていない場合には、銅管抽伸時に潤滑性が低下することがあり、これによりプラグに焼付きが発生する。

【0010】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、焼鈍炉内において長尺コイル銅管の内面にパージ等の特別な残油除去処理を施すことなく、低コストで管内残油を低減することができ、これにより、銅管のろう付性を向上させると共に、抽伸又は転造時の潤滑性を高めて焼付きを防止することができ、更に、焼鈍後の残留物が冷凍システムに悪影響を及ぼすことを防止することができる銅管加工用潤滑油を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る銅管加工用潤滑油は、潤滑油全質量あたり、ポリブテン：60乃至99.5質量%及び2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物：0.5乃至40質量%を含有し、前記ポリブテンは赤外全反射吸収法により赤外吸光度Iを測定した場合に1230cm⁻¹における反射1回あたりの赤外吸光度Iが0.025以上であることを特徴とする。

【0012】この銅管加工用潤滑油は、40℃における動粘度が50乃至5000mm²/秒であることが好ましく、潤滑油全質量あたり、前記ポリブテンの含有量及び前記2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の含有量は総量で90質量%以上であることが望ましい。

【0013】また、本発明に係る銅管加工用潤滑油は、銅又は銅合金管の調質熱処理用内面潤滑油として使用することができる。更に、本発明に係る銅管加工用潤滑油は、コイル状に巻き取られる銅又は銅合金管を加工するときに、前記銅又は銅合金管の内面に供給されるものであってもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】本願発明者等は、長尺コイル銅管の管内残油を低減すると共に、抽伸及び転造時における潤滑性が優れた銅管加工用潤滑油を開発すべく種々研究を行った。その結果、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合に、1230cm⁻¹における反射1回あたりの赤外吸光度Iが0.025以上であるポリブテンと、所定量の多価アルコールの部分エーテル化物とを含有したものを潤滑油として使用することにより、抽伸又は転造時の潤滑性を高め、焼鈍後における管内残油が著しく低減され、また、焼鈍後の残留物の冷凍システムに与える悪影響が著しく低減された長尺コイル銅管を得ることができることを見出した。

【0015】以下、本発明に係る銅管加工用潤滑油について、詳細に説明する。

【0016】(1)赤外全反射吸収法により測定された1230cm⁻¹における反射1回あたりの赤外吸光度Iが0.025以上であるポリブテン：60乃至99.5質量%

本発明においては、潤滑油の原料として使用するポリブテンの分子構造中のイソブテン比率を高くすることにより、ポリブテンの熱分解性の向上を図っている。ポリブテンの分子構造中におけるイソブテン比率は、赤外全反射吸収法を使用してポリブテンの赤外吸光度Iを測定することにより判断することができる。赤外全反射吸収法によりポリブテンの赤外吸光度Iを測定すると、ポリブテンの分子構造中に含まれる4級炭素の骨格振動に由来する1230cm⁻¹の位置にピークが現れる。即ち、イソブテンを原料とするポリブテンは、その分子構造中に4級炭素を有するので、1230cm⁻¹におけるポリブテンの赤外吸光度Iが大きい値であるほど、ポリブテンの分子構造中のイソブテン比率が高いことを示す。

【0017】1230cm⁻¹におけるポリブテンの赤外吸光度Iが0.025未満であると、ポリブテン分子中に含まれるイソブテンの比率が少ないので、ポリブテンの熱分解性が低下して管内残油を低減することができない。従って、本発明においては、1230cm⁻¹におけるポリブテンの赤外吸光度Iは0.025以上とする。

【0018】本発明において規定する赤外吸光度Iは、結晶長さが70mm、結晶厚さが3mmであるZnSeからなる液体測定用結晶を使用する水平状全反射吸収測定装置(MCT検出器(Mercury Cadmium Telluride:水銀カドミウムテルル化合物の半導体検出器))を有する日本電子株式会社製FT-IR)を使用して、測定することができる。また、その条件は、入射角を60°、分解能を4cm⁻¹とし、積算回数を1000回として測定することとする。但し、この条件においては、反射回数が6.7回に相当する赤外吸収スペクトルが得られるので、1230cm⁻¹におけるポリブテンの赤外吸光度Iを反射1回あたりの吸収強度の絶対値として求めることとする。なお、上記測定条件によると、4級炭素に由来する赤外吸光度Iの吸収ピークは概して1230cm⁻¹に現れるが、このピークが現れる位置は1220乃至1240cm⁻¹の間で若干ずれることがある。従って、本発明においては、1230cm⁻¹において現れるピークの高さが最も高くなるように、1170乃至1190cm⁻¹において現れるスペクトルの谷と、1250乃至1270cm⁻¹間のベース又はこの間において現れるスペクトルの谷との間にベースラインを引いて、吸収強度を求めるものとする。

【0019】上述の如く分子構造中のイソブテン比率が規制されたポリブテンの含有量が、潤滑油全質量あたり60質量%未満であると、このポリブテンを使用する効果を十分に得ることができず、残留油分が増加することがある。一方、ポリブテンの含有量が99.5質量%を

超えると、潤滑油中に含有する2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の効果を得ることができなくなる。従って、本発明においては、潤滑油全質量あたりのポリブテンの含有量は60乃至99.5質量%とする。

【0020】(2) 2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物：0.5乃至40質量%

赤外吸光度Iにより分子構造中のイソブテン比率が規定されたポリブテンのみを潤滑油として使用しても、抽伸工程における1伸あたりの加工率(減面率)を例えば20%以上、抽伸速度を例えば10m/秒以上として、ブルブロックを使用し、ダイス及びフローティングプラグを工具として使用して、銅管に抽伸加工を施した場合に、加工時の発熱によって潤滑境界部が高温となり、潤滑性が低下して、フローティングプラグに焼き付きが発生すると共に、抽伸破断により製造歩留りが低下することがある。特に、長尺の銅管を使用した場合には、抽伸加工により管の温度が上昇して、潤滑性が著しく低下する。

【0021】また、分子構造中のイソブテン比率が規定されたポリブテンを基油とした場合に、アルコールを添加するのみでは、抽伸加工方法によっては潤滑性が不足して、高温潤滑性を向上させることができない。更に、潤滑性を向上させるために、アルコールの炭素数を増加させて鎖長を長くすると、焼鈍後の残油量が増加し、焼鈍後の残留物が冷凍システムに与える悪影響が増大する。

【0022】そこで、本発明においては、上記ポリブテンと2価以上の多価のアルコールの部分エーテル化物とを含有する潤滑油を使用する。多価アルコールの部分エーテル化物が潤滑油の全質量あたり0.5質量%未満であると、良好な潤滑性を維持することができない。一方、多価アルコールの部分エーテル化物の含有量が40質量%を超えても、潤滑性を向上させる効果は飽和し、添加量に伴った効果を得ることができなくなる。また、この多価アルコールの部分エーテル化物は、焼鈍時の熱により分解又は気化しやすいものであるが、潤滑油中の多価アルコールの部分エーテル化物の含有量が40質量%を超えると、焼鈍後に残油成分として残留する確率が高くなる。従って、本発明においては、潤滑油中の2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の含有量を0.5乃至40質量%とする。

【0023】2価以上の多価アルコールとして、具体的には、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール(1,3-プロパンジオール)、ブチレングリコール(1,2-ブタンジオール)、1,1-ジメチルエチレングリコール(2-メチル-1,3-プロパンジオール)、1,2-ジメチルエチレングリコール(2,3-ブタンジオール)、1-メチルトリエチレングリコール(1,3-ブタンジオール)、2-メチルトリメチレングリコール(2-メチル

-1,3-プロパンジオール)、テトラメチレングリコール(1,4-ブタンジオール)、ペンチレングリコール(1,2-ペンタンジオール)、2,2-ジメチルトリメチレングリコール(2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール)、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール(1,2-ヘキサジオール)、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、及び1,12-ドデカンジオール等の2価アルコール並びにこれら2価アルコールの2乃至10量体がある。

【0024】また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-トリメチロールプロパン、トリ-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ-ペンタエリスリトール、トリ-ペンタエリスリトール、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2乃至8量体)、1,3,5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール及びマンニトール等の多価アルコールもある。

【0025】更に、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、及びメレジトース等の糖並びにこれらの部分エーテル化物、メチルグルコシド(配糖体)があり、これらを1種又は混合し、基油となるポリブテンに添加して潤滑剤とすることができる。

【0026】これらの多価アルコールのうち、特に、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの2乃至10量体)、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの2乃至10量体)、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びトリメチロールブタン並びにこれらの混合物の部分エーテル化物を潤滑油中に含有させることにより、優れた加工性を得ることができると共に、焼鈍後の管内残留油分量を低減することができる。これらのうち、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの2乃至8量体)、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの2乃至8量体)、グリセリン及びジグリセリン、並びにこれらの混合物の部分エーテル化物を潤滑油中に含有すると、より一層好ましい。更に、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの2

乃至6量体)、プロピレングリコール及びグリセリン並びにこれらの混合物の部分エーテル化物を潤滑油中に含有すると、最も望ましい。

【0027】なお、上述の多価アルコールにおいて、全ての水酸基をエーテル化すると、潤滑性が低下するので好ましくない。そこで、本発明においては、多価アルコールの水酸基のうち、少なくとも1つの水酸基がエーテル化されずに残存していることが好ましい。特に、多価アルコールの水酸基のうち、1つがエーテル化されたモノエーテル化物がより一層好ましい。

【0028】エーテル化としては、アルキルエーテル化、アルケニルエーテル化、シクロアルキルエーテル化、アルキルシクロアルキルエーテル化、アリールエーテル化、アルキルアリールエーテル化及びアリールアルキルエーテル化のいずれを利用してよい。特に、上述の多価アルコールをアルキルエーテル化すると、焼鈍後の管内残留油分量をより一層低減することができる潤滑油を得ることができる。

【0029】なお、エーテル結合するアルキル基として、炭素数は特に限定するものではないが、例えば、炭素数が1乃至18であるアルキル基と多価アルコールとのエーテル化物を潤滑油成分とすることができる。炭素数が1乃至18のアルキル基としては、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖又は分枝状のペンチル基、直鎖又は分枝状のヘキシル基、直鎖又は分枝状のヘプチル基、直鎖又は分枝状のオクチル基、直鎖又は分枝状のノニル基、直鎖又は分枝状のデシル基、直鎖又は分枝状のウンデシル基、直鎖又は分枝状のドデシル基、直鎖又は分枝状のトリデシル基、直鎖又は分枝状のテトラデシル基、直鎖又は分枝状のペンタデシル基、直鎖又は分枝状のヘキサデシル基、直鎖又は分枝状のヘプタデシル基及び直鎖又は分枝状のオクタデシル基等がある。

【0030】これらのアルキル基のうち、炭素数が3以上であるアルキル基が臭気の点から好ましく、炭素数が5以上であるとより一層好ましく、炭素数が7以上であると最も望ましい。また、炭素数が16以下であると、焼鈍後の管内残留油分量をより一層低減できると共に、焼鈍後の残留物が冷凍システムに及ぼす悪影響をより一層低減することができる。更に、炭素数が14以下であると好ましく、炭素数が12以下であるとより一層望ましい。

【0031】(3) ポリブテンと多価アルコールの部分エーテル化物との総量：90質量%以上

本発明においては、抽伸加工性が要求される抽伸工程においては、抽伸加工用潤滑油としての性能を高めることを目的として、公知の潤滑油添加剤、例えば、油性剤等を単独で又は複数種組み合わせ、潤滑油中に含有されていてもよい。油性剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステ

ル、脂肪酸金属塩及び脂肪族アルコール等を使用することができるが、油性剤等の添加成分の含有量が増加すると、コイルを焼鈍した後の管内残油及びその他の炭化物等の残渣が増加してしまうか、又は、焼鈍後の残留物が冷凍システムに悪影響を及ぼす虞がある。従って、油性剤等の添加成分の含有量は、潤滑油全質量あたり10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とするとより一層好ましく、2.5質量%以下にすると更に一層好ましい。

10 【0032】即ち、ポリブテンと多価アルコールの部分エーテル化物との総量は潤滑油全質量あたり90質量%以上とすることが好ましく、95質量%以上とすることがより一層好ましく、97.5質量%以上とすることが更に一層好ましい。また、添加成分を含有せず、ポリブテンと多価アルコールの部分エーテル化物のみからなり、残部が不可避的不純物である潤滑油を使用すると、更に一層好ましい。なお、油性剤等の添加成分を含有する潤滑油を抽伸加工用の潤滑油として使用した場合には、添加成分を含有しない潤滑油を使用して仕上げ加工し、管内の付着潤滑油を添加成分を含有しない潤滑油に置換した後に、焼鈍することが好ましい。

20 【0033】(4) 潤滑油の40℃における動粘度：50乃至5000mm²/秒

潤滑油の動粘度が50mm²/秒未満であると、焼鈍後に管内に残留する油分量が増加することがある。また、潤滑油の動粘度が50mm²/秒未満であると、潤滑性が低下することがある。一方、潤滑油の動粘度が5000mm²/秒を超えるような高粘度である場合には、焼鈍後の管内残油量が増加することがある。従って、本発明においては、40℃における潤滑油の動粘度を50乃至5000mm²/秒とすることが好ましい。

30 【0034】なお、本発明において、冷凍システムの熱交換器等に使用される冷媒としては、HFC系冷媒及びHFC系冷媒と炭化水素(HC冷媒)との混合冷媒等を使用することができる。

40 【0035】HFC系冷媒としては、炭素数が1乃至3であるフッ化アルカン(HFC)が公知であり、具体的には、ジフルオロメタン(HFC-32)、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、及び1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)等のハイドロフルオロカーボン(HFC)、並びにこれらの2種以上の混合物を使用することができる。

50 【0036】HFC系冷媒の混合冷媒としては、例えば、60乃至80質量%のHFC-134aと20乃至40質量%のHFC-32との混合冷媒、40乃至70質量%のHFC-32と30乃至60質量%のHFC-

125との混合冷媒、40乃至60質量%のHFC-125と40乃至60質量%のHFC-143aとの混合冷媒、60質量%のHFC-134aと30質量%のHFC-32と10質量%のHFC-125との混合冷媒、40乃至70質量%のHFC-134aと15乃至35質量%のHFC-32と5乃至40質量%のHFC-125との混合冷媒、及び35乃至55質量%のHFC-125と1乃至15質量%のHFC-134aと40乃至60質量%のHFC-143との混合冷媒を使用することができる。

【0037】HFC系冷媒の混合冷媒として、更に具体的には、70質量%のHFC-134aと30質量%のHFC-32との混合冷媒、60質量%のHFC-32と40質量%のHFC-125との混合冷媒、50質量%のHFC-32と50質量%のHFC-125との混合冷媒（R410A；アライドシグナル社製、Gentron AZ-20）、45質量%のHFC-32と55質量%のHFC-125との混合冷媒（R410B；デュポン社製、SUVA AC9100）、50質量%のHFC-125と50質量%のHFC-134aとの混合冷媒（R507C；アライドシグナル社製、Gentron AZ-50）、30質量%のHFC-32と10質量%のHFC-125と60質量%のHFC-134aとの混合冷媒、23質量%のHFC-32と25質量%のHFC-125と52質量%のHFC-134aとの混合冷媒（R407C；デュポン社製、SUVA AC9000）、及び44質量%のHFC-125と4質量%のHFC-134aと52質量%のHFC-143aとの混合冷媒（R404A；デュポン社製、SUVA HP-62）等がある。

【0038】また、炭化水素系冷媒としては、炭素数が1乃至6であるアルカン、シクロアルカン及びアルケン並びにこれらの混合冷媒を使用することができる。具体的には、例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン及びメチルシクロプロパン、並びにこれらの2種以上の混合物を使用することができる。

【0039】更に、本発明において、冷凍システムに使用される冷凍機油、即ち、冷凍システム中のコンプレッサオイルとしては、鉱油及び合成油からなる群から選択された少なくとも1種に、必要に応じて各種の添加剤を添加したものを使用することができる。

【0040】冷凍機油として使用される鉱油としては、具体的には、例えば原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄及び白土処理のうち、1種又は2種以上の精製手段を組み合わせ得られるパラフィン系又はナフテン系の鉱油を使用することができる。

【0041】また、冷凍機油として使用される合成油としては、具体的には、例えばポリオレフィン、アルキル

ベンゼン、エステル、エーテル、シリケート及びポリシロキサン等の合成含酸素油を使用することができるが、特に、ポリオレフィン、アルキルベンゼン、エステル及びエーテル等を使用することが好ましい。

【0042】冷凍機油として使用される合成油のうち、ポリオレフィンとは、炭素数が2乃至16、好ましくは炭素数が2乃至12のオレフィンの単独重合体及び共重合体、並びにこれらの水素化物をいう。このポリオレフィンが、構造が異なるオレフィンの共重合体である場合には、その共重合体におけるモノマー比及びモノマー配列には特別な制限はなく、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

【0043】また、ポリオレフィンを形成するオレフィンモノマーは、 α -オレフィンであっても、内部オレフィンであってもよく、更に、直鎖状オレフィンであっても分枝状オレフィンであってもよい。

【0044】ポリオレフィンを製造する際に使用することができるオレフィンとしては、具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、直鎖状又は分枝状のペンテン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のヘキセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のヘプテン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のオクテン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のノネン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のウンデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のドデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のトリデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のテトラデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、直鎖状又は分枝状のペンタデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）、及び直鎖状又は分枝状のヘキサデセン（ α -オレフィン及び内部オレフィンを含む）並びにこれらの混合物等がある。

【0045】特に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン及び炭素数が5乃至12である α -オレフィン、並びにこれらの混合物を使用することが好ましく、炭素数が5乃至12である α -オレフィンのうち、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセン並びにこれらの混合物を使用することがより一層好ましい。

【0046】上述のポリオレフィンは、任意の方法で製造することができる。例えば、無触媒による熱反応によって製造することができる他に、過酸化ベンゾイル等の公知の有機過酸化触媒を使用して、オレフィンを単独重合又は共重合させることにより、ポリオレフィンを製造することができる。有機過酸化触媒としては、例え

ば、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム-多価アルコール系、塩化アルミニウム-四塩化チタン系、塩化アルミニウム-アルキル錫ハライド系、及びフッ化ホウ素等のフリーデルクラフツ型触媒がある。また、有機塩化アルミニウム-四塩化チタン系、及び有機アルミニウム-四塩化チタン系等のチーグラ型触媒を使用することもできる。更に、アルミノキサン-ジルコノセン系、イオン性化合物-ジルコノセン系等のメタロセン型触媒、並びに塩化アルミニウム-塩基系及びフッ化ホウ素-塩基系等のルイス酸コンプレックス型触媒等の公知の触媒系を使用して、オレフィンを単独重合又は共重合させることができる。

【0047】また、本発明においては、冷凍機油の成分として上述したポリオレフィンを使用することができるが、このポリオレフィンは通常、二重結合を有しているので、熱安定性及び酸化安定性を考慮すると、重合体中の二重結合を水素化したポリオレフィンの水素化物を使用してもよい。ポリオレフィンの水素化物を得る方法としては、適宜の方法を使用することができ、例えば、ポリオレフィンを公知の水素化触媒の存在下において水素で水素化して、ポリオレフィン中に存在する二重結合を飽和する方法を使用することができる。また、使用する触媒を選択することにより、オレフィンを重合した後、水素化する2つの工程を順次実施することなく、オレフィンの重合工程と重合体中に存在する二重結合の水素化工程との2工程を同時に実行することができる。

【0048】冷凍機油の成分として使用することができるポリオレフィンのうち、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン（ナフサ熱分解時に副生するブタン-ブテン（1-ブテン、2-ブテン及びイソブテンの混合物）留分の重合により得られる共重合体）、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー及び1-ドデセンオリゴマー、並びにこれらの水素化物及びこれらの混合物等は、熱安定性、酸化安定性、粘度-温度特性及び低温流動性が優れているので、使用することができる。特に、エチレン-プロピレン共重合体水素化物、ポリブテン水素化物、1-オクテンオリゴマー水素化物、1-デセンオリゴマー水素化物及び1-ドデセンオリゴマー水素化物、並びにこれらの混合物を使用することが好ましい。

【0049】なお、潤滑油用の基油として市販されているエチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン及びポリ- α -オレフィン等の合成油は、通常、その二重結合が既に水素化されているものであり、これらの市販品についても、冷凍機油の成分として使用することができる。

【0050】また、冷凍機油として使用される合成油のうち、アルキルベンゼンとしては、任意のものを使用することができるが、例えば、炭素数が1乃至40であるアルキル基を1乃至4個有するアルキルベンゼンを使用することができる。炭素数が1乃至40であるアルキル

基としては、具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基及びテトラコシル基等があり、異性体を有するものについては、全ての異性体を含むアルキルベンゼンを合成油として使用することができる。

【0051】アルキルベンゼンのアルキル基としては、直鎖状であっても、分枝状であってもよいが、安定性及び粘度特性等の点から、分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンを合成油として使用することが好ましい。この中でも、特に、プロピレン、ブテン及びイソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基を有するアルキルベンゼンは、入手が容易であるので冷凍機油として使用することが好ましい。

【0052】また、アルキルベンゼンのアルキル基の個数は、1乃至4個であることが好ましいが、安定性及び入手可能性の点から、1個のアルキル基を有するモノアルキルベンゼン及び2個のアルキル基を有するジアルキルベンゼン並びにこれらの混合物を冷凍機油として使用することができる。なお、アルキルベンゼンとしては、単一の構造のアルキルベンゼンのみでなく、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であってもよい。

【0053】更に、アルキルベンゼンの製造方法についても限定されるものではないが、一般的に、以下に示す合成方法によって合成することができる。原料となる芳香族化合物としては、具体的には、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルベンゼン及びジエチルベンゼン、並びにこれらの混合物等を使用することができる。また、アルキル化剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン及びイソブチレン等の低級モノオレフィンのうち、好ましくはプロピレンの重合によって得られる炭素数が6乃至40の直鎖状又は分枝状のオレフィンを使用することができる。また、ワックス、重質油、石油留分、ポリエチレン及びポリプロピレン等の熱分解によって得られる炭素数が6乃至40の直鎖状又は分枝状のオレフィン、並びに灯油及び軽油等の石油留分からn-パラフィンを分離し、これを触媒によりオレフィン化することによって得られる炭素数が9乃至40の直鎖状オレフィン等を使用することもでき、これらのオレフィンの混合物を使用することも

できる。

【0054】更にまた、アルキル化の際のアルキル化触媒としては、塩化アルミニウム及び塩化亜鉛等のフリーデルクラフツ型触媒、並びに硫酸、リン酸、ケイタングステン酸、フッ化水素酸及び活性白土等の酸性触媒等、公知のアルキル化触媒を使用することができる。

【0055】冷凍機油として使用される合成油のうち、エステルとしては、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル及び炭酸エステル等がある。なお、冷凍機油の成分として使用することができるエステルとは、エステルを構成する酸及びアルコールとして、二塩基酸等の多塩基酸及び多価アルコールを使用した場合には、実質的に全てがエステル化されたもののみを示し、カルボキシル基及び水酸基等がエステル化されずに残存している部分エステルは含まない。

【0056】二塩基酸エステルとしては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びセバシン酸等の炭素数が5乃至10である二塩基酸と、メタノール、エタノール、直鎖状又は分枝状のプロパノール、直鎖状又は分枝状のブタノール、直鎖状又は分枝状のペンタノール、直鎖状又は分枝状のヘキサノール、直鎖状又は分枝状のヘプタノール、直鎖状又は分枝状のオクタノール、直鎖状又は分枝状のノナノール、直鎖状又は分枝状のデカノール、直鎖状又は分枝状のウンデカノール、直鎖状又は分枝状のドデカノール、直鎖状又は分枝状のトリデカノール、直鎖状又は分枝状のテトラデカノール、直鎖状又は分枝状のペンタデカノール、直鎖状又は分枝状のヘキサデカノール、直鎖状又は分枝状のヘプタデカノール、直鎖状又は分枝状のオクタデカノール、直鎖状又は分枝状のノナデカノール、直鎖状又は分枝状のイコサノール、直鎖状又は分枝状のヘンイコサノール、直鎖状又は分枝状のドコサノール、直鎖状又は分枝状のトリコサノール及び直鎖状又は分枝状のテトラコサノール等の直鎖状又は分枝状のアルキル基を有する炭素数が1乃至24の一価アルコールとのエステル、並びにこれらの混合物を使用することができ、具体的には、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート及びジ2-エチルヘキシルセバゲート、並びにこれらの混合物等を使用することができる。

【0057】冷凍機油として使用されるエステルのうち、ポリオールエステルとしては、ジオール又は水酸基を3乃至20個有するポリオールと、炭素数が6乃至20である脂肪酸とのエステルを使用することが好ましい。ジオールとして、具体的には、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-

プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、及び1,12-ドデカンジオール等がある。

【0058】水酸基を3乃至20個有するポリオールとしては、具体的には、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ-（ペンタエリスリトール）、トリー（ペンタエリスリトール）、グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2乃至20量体）、1,3,5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール及びマンニトール等の多価アルコール、並びにキシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース及びメレジトース等の糖類、並びにこれらの部分エーテル化物、並びにメチルグルコシド（配糖体）等がある。

【0059】炭素数が6乃至20である脂肪酸として、具体的には、例えばペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸及びオレイン酸等の直鎖状又は分枝状のもの、並びに α 炭素原子が4級であるネオ酸等がある。

【0060】更に具体的には、吉草酸、イソペンタン酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ノルマルノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸等がある。ポリオールエステルは、遊離の水酸基を有しているものがある。なお、特に好ましくは、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ-（ペンタエリスリトール）、及びトリー（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールのエステルである。具体的には、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、及びペンタエリスリトールペラルゴネート、並びにこれらの混合物等がある。

【0061】冷凍機油として使用されるエステルのうち、コンプレックスエステルとは、脂肪酸及び二塩基酸

と、一価アルコール及びポリオールとのエステルのことであり、脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール及びポリオールとしては、二塩基酸エステル及びポリオールエステルについて例示したものと同様のものを使用することができる。

【0062】また、炭酸エステルとは、炭酸と一価アルコール及びポリオールとのエステルのことであり、一価アルコール及びポリオールとしては、前述のものと同様のものの他、アルキレンオキサイドを単独重合又は共重合したポリグリコール、及び前述のポリオールにポリグ

リコールを付加したものと等を使用することができる。

【0063】冷凍機油として使用することができるエーテルとしては、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ポリフェニルエーテル、環状エーテル及びパーフルオロエーテル等があるが、これらのエーテルのうち、ポリグ

リコール及びポリビニルエーテル等を使用することが好ましい。

【0064】ポリグリコールとしては、ポリアルキレングリコール及びそのエーテル化物、並びにこれらの変性化合物等を使用することが好ましい。ポリアルキレング

リコールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを単独重合又は共重合したものと使用することができる。なお、ポリアルキレングリコールにおいて、異なる構造を有するアルキレンオキシドが共重合している場合に、オキシアルキレン基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していても、ブロック共重合していてもよい。

【0065】ポリアルキレングリコールのエーテル化物とは、上述のポリアルキレングリコールの水酸基をエー

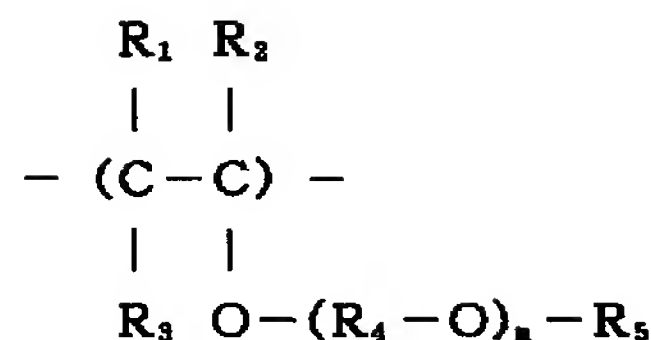
テル化したものである。ポリアルキレングリコールのエーテル化物として、具体的には、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノペンチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノヘプチルエーテル、モノオクチルエーテル、モノニルエーテル、モノデシルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジニルエーテル及びジデシルエーテル等がある。

【0066】また、ポリグリコールの変性化合物としては、ポリオールのアルキレンオキシド付加物、及びそのエーテル化物等がある。このポリオールとしては、ポリオールエステルについて例示したものと同様のポリオールを使用することができる。

【0067】更に、ポリビニルエーテルとしては、下記一般式(1)で表される構成単位を有するものを使用することができる。

【0068】

【化1】



但し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、夫々、水素原子又は炭素数が1乃至8である炭化水素基を示し、これらは互いに同一であっても、異なってもよい。 R_4 は炭素数が2乃至10である2価の炭化水素基であり、 R_5 は炭素数が1乃至10である炭化水素基である。また、 m は平均値が0乃至10の整数であり、 R_1 乃至 R_5 は構成単位毎に同一であっても異なったものであってもよい。更に、 $R_4 - O$ が複数存在する場合、即ち、 m が2以上である場合には、複数の $R_4 - O$ は互いに同一であっても異なったものであってもよい。

【0069】これらの冷凍機油のうち、含酸素合成油を使用した場合には、銅管の焼鈍後の管内残留物が冷凍システムに及ぼす影響が大きいため、本発明に係る銅管加工用潤滑油を使用すると、顕著な効果を得ることができる。

【0070】

【実施例】以下、本発明に係る銅管加工用潤滑油の実施例についてその比較例と比較して具体的に説明する。

【0071】先ず、りん脱酸銅の鋳塊に対して熱間押出及び冷間圧延を施した後、ブルブロックにより種々の特性を有する銅管加工用潤滑油を使用して、直径が9.52mm、肉厚が0.41mmである銅管を抽伸し、工具(プラグ)の焼き付きの有無を評価した。工具の焼き付きについては、プラグを使用して太径の素管から小径の製品に所定の回数の抽伸加工を施す場合に、銅管の抽伸延べ長さを3kmとしてもプラグに焼き付きが発生しなかったものを○とし、3km未満の抽伸で焼き付きが発生したものを×とした。

【0072】次に、抽伸後の長さが2kmの長尺銅管をコイル状に巻回した後、得られた長尺コイル銅管を光輝焼鈍炉により焼鈍した。なお、焼鈍の前には、窒素ガスを主成分としてCOガス、CO₂ガス及びH₂ガスを含有する還元性ガス(DXガス)を20リットル/分の流量で管内に30分間流し、管内をDXガスで置換した。光輝焼鈍炉内においては、最低温度部位が少なくとも450℃以上で10分間保持されるように、雰囲気ガスの温度を600℃に設定して、約25分間加熱焼鈍した後、これを冷却した。

【0073】次いで、冷却された長尺焼鈍コイル銅管の管内残留ガスをドライエアにより置換した後、銅管を解体して、以下に示す方法により管内の種々の部位における残油質量を測定した。先ず、コイル状の銅管から15点のサンプルを採取して、10mの長さに切断した後、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC-141b)により管内面を洗浄し、内面に付着していた残留油

分を抽出した。次に、この残留油分を加温して溶剤を気化させた後、残留量を測定し、1mの長さの銅管あたりに残留した油分量に換算し、最大の残油質量と平均残油質量とを算出した。

【0074】また、製造された長尺焼鈍コイル銅管から夫々2本の試験用管を切断し、その一方の試験用管の端部を拡管した後、他方の試験用管の端部を挿入し、線径が1.6mmであるりん銅ろう線材（BCuP-2）を使用して、プロパン燃焼ガスで6秒間加熱することにより、両者をろう付けした。そして、管内に30kg/cm²の圧力でフロンガスを充填したときに、ガス漏れが発生しなかったものを○とし、ろう材の未充填によりガス漏れが発生したものを×とした。

【0075】また、実施例及び比較例の潤滑油を銅管内に60g注入し、両管端をつぶして上述と同様の焼鈍条件により焼鈍した。なお、銅管の両管端は、管内が完全に密閉される状態ではなく、内部のガスが外部に漏れにくくなるようにつぶした。そして、焼鈍後に管端部を切り開いた後、管内の残油をアセトン及びn-ヘキサンとの1対1の混合溶媒を使用して超音波洗浄器により抽出した。その後、抽出液に対して、40℃の温度で10mmHgの圧力で減圧蒸留を実施し、溶媒と低沸点成分とを除去することにより、焼鈍残油を生成させた。

【0076】その後、得られた焼鈍残油が冷凍システムに与える影響を調査するために、JIS K2211「冷凍機油」の附属書2「冷媒との化学安定性試験方法（シールドチューブテスト）」に準拠して、シールドチ

ューブ試験を実施した。この詳細な試験条件を以下に示す。まず、内径が10mmであるガラス管に1ミリの冷媒と、1ミリの試料油と、太さが1.6mm、長さが50mmである金属線からなる触媒とを入れた後、ガラス管の上部を溶融して密閉した。次に、このガラス管を175℃の温度で14日間保持した後に、液層の状態の変化を観察した。そして、観察の結果、変化がない場合を○、触媒の劣化、試料油の変色又は白濁若しくは析出物が存在する場合を×とした。

【0077】なお、本実施例において、試料油としては、焼鈍残油0.3mgと冷凍機油1.0gとを混合したものを使用し、触媒としては、鉄、銅及びアルミニウム等からなる金属線を使用した。また、冷媒としては、R410A及びR407Cを使用し、冷凍機油としてはエステル油（ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸（モル比50:50）とのテトラエステル（40℃における動粘度：68mm²/秒））を使用した。

【0078】潤滑油の成分として使用した基油の種類及び物性を下記表1に示し、潤滑油の成分として使用した多価アルコールの部分エーテル化物の種類を下記表2に示す。また、潤滑油に添加する添加成分の種類を下記表3に示す。更に、潤滑油の組成及び動粘度を下記表4に示し、各種試験の評価結果を下記表5に示す。

【0079】

【表1】

記号	基油の種類	1230cm ⁻¹ における赤外吸光度 I	40℃における動粘度 (mm ² /秒)	重量平均分子量
B1	ポリブテン	0.035	2500	970
B2	ポリブテン	0.032	9000	1210
B3	ポリブテン	0.025	21000	1836
B4	ポリブテン	0.021	24000	1980
B5	溶剤精製鉱油	—	200	—

【0080】

【表2】

記号	多価アルコールの部分エーテル化物の種類
A1	エチレングリコールモノデシルエーテル
A2	グリセリンモノオクチルエーテル
A3	トリメチロールプロパンモノノニルエーテル

【0081】

40 【表3】

	添加剤の種類
C1	オレイン酸メチルエステル
C2	塩素化パラフィン

【0082】

【表4】

	No	潤滑油の組成			潤滑油の 動粘度 (mm ² /秒)
		基油の種類－ 含有量(質量%)	多価アルコールの部分エーテル化物 の種類－含有量(質量%)	添加剤の種類－ 含有量(質量%)	
実施例	1	B 1 － 99.5	A 1 － 0.5	添加せず	2932
	2	B 1 － 93.0	A 1 － 7.0	添加せず	1380
	3	B 1 － 70.0	A 1 － 30.0	添加せず	90
	4	B 1 － 97.5	A 2 － 2.5	添加せず	2148
	5	B 1 － 76.0	A 2 － 24.0	添加せず	653
	6	B 1 － 95.5	A 3 － 4.5	添加せず	1878
	7	B 1 － 74.0	A 3 － 26.0	添加せず	549
	8	B 2 － 91.0	A 1 － 9.0	添加せず	3343
	9	B 2 － 71.0	A 2 － 29.0	添加せず	1034
	10	B 3 － 70.0	A 2 － 30.0	添加せず	1508
	11	B 3 － 79.0	A 3 － 21.0	添加せず	2844
	12	B 3 － 76.0	A 1 － 24.0	添加せず	1295
比較例	13	B 4 － 70.0	A 1 － 30.0	添加せず	783
	14	B 1 － 99.8	A 1 － 0.2	添加せず	2456
	15	B 5 － 93.0	A 1 － 2.0	C 1 － 5.0	139
	16	B 5 － 83.0	A 3 － 5.0	C 1 － 12.0	92

【0083】

【表5】

	No	最大残油 質量 (mg/m)	平均残油 質量 (mg/m)	プラグの 焼付き性	ろう付け 性	シールドチューブ試験	
						E410A	E407C
実 施 例	1	0.39	0.07	○	○	○	○
	2	0.41	0.08	○	○	○	○
	3	0.44	0.09	○	○	○	○
	4	0.43	0.08	○	○	○	○
	5	0.44	0.08	○	○	○	○
	6	0.48	0.09	○	○	○	○
	7	0.46	0.08	○	○	○	○
	8	0.45	0.08	○	○	○	○
	9	0.44	0.08	○	○	○	○
	10	0.43	0.07	○	○	○	○
	11	0.46	0.08	○	○	○	○
	12	0.44	0.08	○	○	○	○
比 較 例	13	5.13	0.43	×	×	○	○
	14	0.43	0.08	×	○	○	○
	15	8.54	0.56	○	×	×	×
	16	7.98	0.52	○	×	×	×

【0084】上記表1乃至5に示すように、実施例No. 1乃至12は、潤滑油として1230cm⁻¹における赤外吸光度Iが規定されたポリブテンと多価アルコールの部分エーテル化物とを使用しており、各成分の含有量が適切に規定されているので、コイル銅管の焼鈍後の残留油分量は最大で0.50mg/m以下となり、ろう付け不良及び工具（プラグ）の焼き付きは発生しなかった。また、シールドチューブ試験において白濁及び析出物等は観察されなかった。

【0085】一方、比較例No. 13は基油としてポリブテンを使用しているが、このポリブテンの1230cm⁻¹における赤外吸光度Iが本発明範囲の下限未満であるので、管内の残留油分量が増加して、ろう付け後にリークが発生した。比較例No. 14は基油としてのポリブテン含有量が本発明範囲の上限を超えていると共に、2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の含有量が本発明範囲の下限未満であるので、プラグに焼付きが

発生した。比較例No. 15及び16は基油として精製鉱油を使用しており、ポリブテンを使用していないので、管内の残留油分量が増加して、ろう付け後にリークが発生した。また、シールドチューブ試験において、白濁又は析出物が観察された。

【0086】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、潤滑油の基油として使用するポリブテンの1230cm⁻¹における赤外吸光度Iを規定すると共に、ポリブテンと2価以上の多価アルコールの部分エーテル化物との潤滑油中の含有量を適切に規制しているので、大型設備の導入又は加工後の長尺コイル銅管に対しての特別な残油除去処理等を実施することなく、低コストで管内残油を低減することができ、これにより銅管のろう付性を向上させることができ、更に、焼鈍後の残留物が冷凍システムに及ぼす悪影響を低減させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 1 0 N 20:02

30:06

30:08
40:24
40:30

(72) 発明者 佐伯 主税
神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸
製鋼所秦野工場内
(72) 発明者 佐伯 公三
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72) 発明者 大塚 剛樹
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72) 発明者 横田 秀雄
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 遠藤 和彦
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内
(72) 発明者 亀塚 大
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内
(72) 発明者 石田 昇
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内
F ターム (参考) 4H104 BB08A CA04A EA02Z PA26
PA32 PA33

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-186291

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C10M111/04
// (C10M111/04
C10M107:08
C10M105:18)
C10N 20:00
C10N 20:02
C10N 30:06
C10N 30:08
C10N 40:24
C10N 40:30

(21)Application number : 11-013588

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD
NIPPON MITSUBISHI OIL
CORP

(22)Date of filing : 21.01.1999

(72)Inventor : TSUCHIYA AKINORI
SAEKI CHIKARA
SAEKI KOZO
OTSUKA TSUYOKI
YOKOTA HIDEO
ENDO KAZUHIKO
KAMETSUKA MASARU
ISHIDA NOBORU

(30)Priority

Priority number : 10291220 Priority date : 13.10.1998 Priority country : JP

(54) LUBRICATING OIL FOR WORKING COPPER TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lubricating oil for working a copper tube capable of reducing the residual oil within a copper tube at low cost without providing a specific residual oil-removing treatment such as purging on the inner surface of a continuous coil copper tube in a sintering furnace to thereby improve the brazing properties, and preventing seizing by increasing wettability when drawn or rolled, and furthermore preventing the residue after sintering from adversely affecting the refrigeration system.

SOLUTION: The lubricating oil for working a copper tube comprises, based on the

total mass of the lubricating oil, 60–99.5 mass % polybutene and 0.5–40 mass % partially etherified product of a di- or polyhydric alcohol. Further, this polybutene has an infrared absorbance I per reflection at $1,230\text{ cm}^{-1}$ of not smaller than 0.025 when the infrared absorbance I is measured by the total reflection infrared absorption spectroscopy.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A lubricating oil for copper pipe processing characterized by the following. Per all the lubricating oil mass, polybutene:60 thru/or 99.5 mass %, and partial etherification thing:0.5 thru/or 40 mass [of polyhydric alcohol more than divalent] %. The infrared absorbance I per [in / when the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process / 1230 cm^{-1}] reflection of said polybutene is 0.025 or more.

[Claim 2]The lubricating oil for copper pipe processing according to claim 1, wherein kinetic viscosity at 40 ** is 50 thru/or $5000\text{ mm}^2 / \text{second}$.

[Claim 3]The lubricating oil for copper pipe processing according to claim 1 or 2, wherein content of said polybutene and content of a partial etherification thing of polyhydric alcohol more than divalent [said] are more than 90 mass % in a total amount.

[Claim 4]A lubricating oil for copper pipe processing given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3 using it as copper or internal lubricating oil for temper heat treatment of a copper alloy tube.

[Claim 5]A lubricating oil for copper pipe processing given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 characterized by supplying an inner surface of said copper or a copper alloy tube when processing copper or a copper alloy tube rolled round by coiled form.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention about the lubricating oil for copper pipe processing suitable as drawing and the objects for form rolling, such as a long annealing coil copper pipe used for the heat exchanger of refrigeration systems, such as an air-conditioner and a refrigerator, etc., There are few residues (bottom oil in a pipe, other carbide, etc.) after annealing as a coiled form especially, and it is related with the lubricating oil for copper pipe processing which can raise the lubricity of a tube interior, and the printing tightness of a working tool. When calling it a copper pipe in this application specification, a copper alloy tube is also included out of a pure copper pipe.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the heat exchanger tube is used for the heat exchanger of refrigeration systems, such as a room air conditioner, a packaged air-conditioner, the air-conditioner for cars, a refrigerator, a dehumidifier, a freezer, a frozen stock freezer, a vending machine, a showcase, and a chemical processing plant. After processing a copper pipe as this heat exchanger tube in consideration of processability, heat-conducting characteristic, workability, and corrosion resistance, the coiled copper pipe etc. of the long picture softened by annealing are used. In the manufacturing process of such a long annealing coil copper pipe, after being processed into a copper pipe and rolling this round to a coiled form by the drawing process of using a lubricating oil for the inner surface and outside surface to an element tube, into reducing atmosphere or an inert atmosphere, heating annealing is given at the temperature of not less than 500 **. As this annealing condition, it should be cooled after heating for several 10 minutes at the temperature of about 500 **, and the predetermined temper shall have been obtained.

[0003]By the way, in performing drawing processing to a copper pipe, it is using from before the lubricating oil which adjusted kinetic viscosity for an inner surface, an outside surface, etc. of a pipe by adding fatty acid ester or isoparaffin mainly to polymers composition hydrocarbon of hyperviscosity like polybutene. And when

heat-treatment for several 10 minutes is performed to a copper pipe at about 500 ** which is an annealing cycle of a long coil copper pipe, these lubricating oils currently used conventionally are evaporated, or low molecule quantification is carried out and a part evaporates them.

[0004]However, in this annealing cycle, the ingredient which low molecule quantification of a lubricating oil may not fully follow, and is not evaporated at ordinary temperature as a result may be generated. Therefore, when coil length is long, or when it is a copper pipe with a small tube diameter, the internal lubricating oil used for copper pipe processing may not be thoroughly discharged out of a pipe only by the cubical expansion of the gasified lubricous oil component. Thereby, some gas constituents will condense in a cooling process, and bottom oil and residue will be generated in a pipe.

[0005]As a refrigerant which fluorine regulation is carried out for environmental protection and used for a frozen air conditioner, recently, Instead of the conventional hydrochlorofluorocarbon system (HCFC system) and a chlorofluorocarbon system (CFC system), the refrigerant of a hydrofluorocarbon system (HFC system) which chlorine does not contain is used increasingly.

[0006]However, since a HFC system refrigerant does not dissolve with the oil of a hydrocarbon system, when oil remains in a copper pipe, in a refrigeration system, the bottom oil in a pipe may interfere with operation of a refrigeration system, or may cause problems, such as blinding of the capillary tube by contamination (contamination), to it.

[0007]The bottom oil in a pipe of the long coil copper pipe is also the cause which is made to generate gas, or generates carbide and causes poor soldering in the brazing at the time of the assembly operation of the heat exchanger of a refrigeration system. In order to solve such various faults, the reduction of influence which the residue after reduction of the bottom oil in a pipe of a long coil copper pipe and annealing exerts on a refrigeration system has been demanded strongly.

[0008]There is the method of carrying out suction removal of the gas in a pipe in a vacuum chamber at the time of heating annealing as a bottom oil reducing method in such a long coil copper pipe in the former, using an exhaust air pump. The method of purging the gas in a pipe with nitrogen or inactive gas at the time of heating annealing is also proposed (JP,6-279860,A, JP,7-197283,A). It is also publicly known by combining both that lubricating oil survival of a tube interior can be reduced (JP,6-228649,A).

[0009]
[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the method of carrying out suction removal of the remaining gas in a copper pipe with an exhaust air pump at the time of heating annealing of a copper pipe, In using the method of carrying out suction removal of the gas in a pipe by a vacuum chamber, or the method of purging the gas in a pipe with inactive gas etc., the equipment reconstruction for it is needed, and productivity falls and there is a problem that a manufacturing cost will rise. When a solvent, an oily agent, etc. for the kinetic viscosity of the lubricating oil not being

adjusted or adjusting kinetic viscosity are not chosen appropriately, lubricity may fall at the time of copper pipe drawing, and, thereby, printing occurs to a plug.

[0010]This invention was made in view of this problem, and is ****. The purpose can reduce the bottom oil in a pipe by low cost, and raises the brazing nature of a copper pipe by this, without performing special bottom oil solvent wiping removals, such as a purge, to the inner surface of a long coil copper pipe inside, and. It is providing the lubricating oil for copper pipe processing which can improve the lubricity at the time of drawing or form rolling, can prevent printing, and can prevent the residue after annealing from having an adverse effect on a refrigeration system further.

[0011]

[Means for Solving the Problem]A lubricating oil for copper pipe processing concerning this invention contains partial etherification thing:0.5 of polyhydric alcohol more than per all the lubricating oil mass, polybutene:60 thru/or 99.5 mass %, and divalent thru/or 40 mass %, Said polybutene is characterized by the infrared absorbance I per [in 1230 cm^{-1}] reflection being 0.025 or more, when the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process.

[0012]As for this lubricating oil for copper pipe processing, it is preferred that kinetic viscosity at 40 ** is 50 thru/or $5000\text{ mm}^2 / \text{second}$, and, as for content of per all the lubricating oil mass and said polybutene, and content of a partial etherification thing of polyhydric alcohol more than divalent [said], it is desirable that it is more than 90 mass % in a total amount.

[0013]A lubricating oil for copper pipe processing concerning this invention can be used as copper or internal lubricating oil for temper heat treatment of a copper alloy tube. A lubricating oil for copper pipe processing concerning this invention may be supplied to an inner surface of said copper or a copper alloy tube, when processing copper or a copper alloy tube rolled round by coiled form.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Invention-in-this-application persons reduced the bottom oil in a pipe of the long coil copper pipe, and they studied many things that the lubricating oil for copper pipe processing excellent in the lubricity at the time of drawing and form rolling should be developed. As a result, the polybutene whose infrared absorbance I per [in 1230 cm^{-1}] reflection is 0.025 or more when the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, By using the thing containing the partial etherification thing of polyhydric alcohol of the specified quantity as a lubricating oil, The adverse effect which improves the lubricity at the time of drawing or form rolling, and the bottom oil in a pipe after annealing is remarkably reduced, and it has on the refrigeration system of the residue after annealing found out that the long coil copper pipe reduced remarkably could be obtained.

[0015]Hereafter, the lubricating oil for copper pipe processing concerning this invention is explained in detail.

[0016](1) In polybutene:60 thru/or 99.5 mass % this invention whose infrared absorbance I per [in 1230 cm^{-1} measured by the infrared total-internal-reflection absorption process] reflection is 0.025 or more, Improvement in the pyrolysis nature of polybutene is aimed at by making high the isobutene ratio in the molecular structure of the polybutene used as a raw material of a lubricating oil. The isobutene ratio in the molecular structure of polybutene can be judged by measuring the infrared absorbance I of polybutene using an infrared total-internal-reflection absorption process. If the infrared absorbance I of polybutene is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, a peak will appear in the position of 1230 cm^{-1} originating in the skeletal vibration of the 4th class carbon contained in the molecular structure of polybutene. That is, the polybutene which uses isobutene as a raw material shows that the isobutene ratio in the molecular structure of polybutene is so high that the infrared absorbance I of the polybutene in 1230 cm^{-1} is a large value since it has the 4th class carbon in the molecular structure.

[0017]Since there are few ratios of the isobutene contained in a polybutene molecule as the infrared absorbance I of the polybutene in 1230 cm^{-1} is less than 0.025, the pyrolysis nature of polybutene cannot fall and bottom oil in a pipe cannot be reduced. Therefore, in this invention, the infrared absorbance I of the polybutene in 1230 cm^{-1} is made or more into 0.025.

[0018]Crystal length the infrared absorbance I specified in this invention 70 mm, Crystal thickness the crystal for fluid measurement which consists of ZnSe which is 3 mm. The horizontal form total-internal-reflection absorption measuring device (FT-IR by JEOL Co., Ltd. which has a MCT detector (Mercury Cadmium Telluride: semiconductor detector of a mercury-cadmium-telluride compound)) to be used can be used and measured. An incidence angle shall be 60 degrees, it makes resolution 4 cm^{-1} , and the condition presupposes it that an integration count is measured as 1000 times. However, on this condition, since the infrared absorption spectrum with which reflecting times are equivalent to 6.7 times is obtained, suppose that it asks for the infrared absorbance I of the polybutene in 1230 cm^{-1} as an absolute value of the absorption intensity per reflection. According to the above-mentioned measuring condition, the absorption peak of the infrared absorbance I originating in the 4th class carbon appears in 1230 cm^{-1} generally, but the position in which this peak appears may shift a little between 1220 thru/or 1240 cm^{-1} . Therefore, so that the height of the peak which appears in 1230 cm^{-1} may become the highest in this invention, A baseline shall be lengthened between the valley of the spectrum which

appears in 1170 thru/or 1190 cm^{-1} , and the valley of the spectrum which appears the base between 1250 thru/or 1270 cm^{-1} , or in the meantime, and it shall ask for absorption intensity.

[0019]Like ***, the effect that the content of the polybutene by which the isobutene ratio in molecular structure was regulated uses this polybutene as it is less than 60 mass % per all the lubricating oil mass cannot fully be acquired, but residual oil may increase. When the content of polybutene exceeds 99.5 mass %, it becomes impossible on the other hand, to acquire the effect of the partial etherification thing of polyhydric alcohol more than divalent [which is contained in a lubricating oil]. Therefore, in this invention, content of the polybutene per all the lubricating oil mass is taken as 60 thru/or 99.5 mass %.

[0020](2) The partial etherification thing of polyhydric alcohol more than divalent : even if it uses only the polybutene as which the isobutene ratio in molecular structure was specified with the 0.5 thru/or 40 mass % infrared absorbance I as a lubricating oil, Carry out working ratio per [in a drawing process] 1 growth (reduction of area), and drawing speed is carried out in not less than 10 m/second not less than 20%, Use a bull block and a dice and a floating plug are used as a tool, When drawing processing is performed to a copper pipe, by generation of heat at the time of processing, a lubricous boundary part serves as an elevated temperature, lubricity falls, seizure occurs in a floating plug, and a manufacturing yield may fall by drawing fracture. When a long copper pipe is used especially, the temperature of a pipe rises by drawing processing and lubricity falls remarkably.

[0021]When the polybutene as which the isobutene ratio in molecular structure was specified is used as base oil, depending on a drawing processing method, lubricity can be insufficient only by adding alcohol, and elevated-temperature lubricity cannot be raised. If the carbon number of alcohol is made to increase and chain length is lengthened in order to raise lubricity, the residual oil quantity after annealing will increase and the adverse effect which the residue after annealing has on a refrigeration system will increase.

[0022]Then, in this invention, the lubricating oil containing the above-mentioned polybutene and the partial etherification thing of alcohol of the ** value more than divalent is used. Good lubricity is unmaintainable in the partial etherification thing of polyhydric alcohol being less than 0.5 mass % per total mass of a lubricating oil. Even if the content of the partial etherification thing of polyhydric alcohol exceeds 40 mass %, the effect of raising lubricity is saturated and it becomes impossible on the other hand, to acquire the effect accompanying an addition. Although it disassembles or is easy to evaporate the partial etherification thing of this polyhydric alcohol with the heat at the time of annealing, if the content of the partial etherification thing of polyhydric alcohol in a lubricating oil exceeds 40 mass %, the probability which remains as a bottom oil ingredient after annealing will become high. Therefore, in this invention, content of the partial etherification thing of polyhydric alcohol more than divalent [in a lubricating oil] is made into 0.5 thru/or 40 mass %.

[0023]As polyhydric alcohol more than divalent, specifically, For example, ethylene glycol, propylene glycol, a trimethylene glycol (1,3-propanediol), A butylene glycol (1,2-butanediol), 1,1-dimethylethylene glycol (2-methyl-1,3-propanediol), 1, 2-dimethylethylene glycol (2,3-butanediol), 1-methyltriethylene glycol (1,3-butanediol), 2-methyltrimethylene glycol (2-methyl-1,3-propanediol), Tetramethylene glycol (1,4-butanediol), pentyleneglycol (1, 2-pentanediol), A 2,2-dimethyltrimethylene glycol (2,2-dimethyl- 1,3-propanediol), 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, hexylene glycol (1, 2-hexandiol), 1,6-hexanediol, 2-ethyl-2-methyl-1,3-propanediol, 1,7-heptane diol, 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol, 2,2-diethyl- 1,3-propanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, There is 2 thru/or the decamer of dihydric alcohol, such as 1,10-Deccan diol, 1,11-undecanediol, and 1,12-dodecanediol, and these dihydric alcohol.

[0024]Trimethylolethane, trimethylolpropane, TORIMECHI roll butane, Di-(trimethylolpropane), tri-(trimethylolpropane), Pentaerythritol, di-(pentaerythritol), tri-(pentaerythritol), There is also polyhydric alcohol, such as glycerin, polyglycerin (2 thru/or the octamer of glycerin), 1,3,5-pentanetriol, sorbitol, sorbitan, a sorbitol glycerin condensate, adonitol, arabitol, xylitol, and mannitol.

[0025]Xylose, arabinose, a ribose, rhamnose, glucose, Fructose, galactose, mannose, a sorbose, cellobiose, Malt sugar, isomaltose, trehalose, sucrose, raffinose, There are sugar, such as gentianose and MEREJITOSU, and these partial etherification things, and methyl glucoside (glycoside), and these can be added to one sort or the polybutene which is mixed and serves as base oil, and it can be considered as lubricant.

[0026]Among these polyhydric alcohol, especially Ethylene glycol, a polyethylene glycol (2 thru/or the decamer of ethylene glycol), Propylene glycol, a polypropylene glycol (2 thru/or the decamer of propylene glycol), By making glycerin, diglycerol, triglycerol, trimethylolethane, trimethylolpropane, TORIMECHI roll butane, and the partial etherification thing of these mixtures contain in a lubricating oil, The outstanding processability can be obtained and the amount of residual oil in a pipe after annealing can be reduced. Among these Ethylene glycol, a polyethylene glycol (2 thru/or the octamer of ethylene glycol), When propylene glycol, a polypropylene glycol (2 thru/or the octamer of propylene glycol), glycerin, diglycerol, and the partial etherification thing of these mixtures are contained in a lubricating oil, it is much more desirable. It is the most desirable when ethylene glycol, a polyethylene glycol (2 thru/or the hexamer of ethylene glycol), propylene glycol, glycerin, and the partial etherification thing of these mixtures are contained in a lubricating oil.

[0027]In above-mentioned polyhydric alcohol, if all the hydroxyl groups are etherified, since lubricity will fall, it is not desirable. Then, in this invention, it is preferred to remain without etherifying at least one hydroxyl group among the hydroxyl groups of polyhydric alcohol. The mono- etherification thing in which one of the hydroxyl groups of polyhydric alcohol was etherified especially is much more preferred.

[0028]As etherification, any of alkyl-ether-izing, alkenyl etherification, cycloalkyl etherification, alkyl cycloalkyl etherification, aryl etherification, alkyl aryl etherification, and arylated alkyl etherification may be used. If above-mentioned

polyhydric alcohol is alkyl-ether-ized especially, the lubricating oil which can reduce further the amount of residual oil in a pipe after annealing can be obtained.

[0029]Although a carbon number in particular is not limited as an alkyl group which carries out an ether bond, a carbon number can use as a lubricous oil component the etherification thing of the alkyl group and polyhydric alcohol which are 1 thru/or 18, for example. A carbon number as an alkyl group of 1 thru/or 18 specifically, For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, a straight chain, or the pentyl group of the letter of branching, To that of the hexyl group of a straight chain or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a PUCHIRU group, a straight chain, or the octyl group of the letter of branching, The decyl group of the nonyl group of a straight chain or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a straight chain, or the undecyl group of the letter of branching, There are an octadecyl group of the heptadecyl group of the hexadecyl group of the pentadecyl group of the tetradecyl group of the tridecyl group of the dodecyl of a straight chain or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching, a straight chain, or the letter of branching and a straight chain, or the letter of branching, etc.

[0030]The alkyl group whose carbon number is three or more among these alkyl groups is preferred from a point of a bad smell, and its carbon number is much more preferred in it being five or more, and it is the most desirable in a carbon number being seven or more. The amount of residual oil in a pipe after annealing can be further reduced as a carbon number is 16 or less, and the adverse effect which the residue after annealing has on a refrigeration system can be reduced further. A carbon number is preferred in it being 14 or less, and a carbon number is much more desirable in it being 12 or less.

[0031]The total amount of polybutene and the partial etherification thing of polyhydric alcohol : (3) In [more than 90 mass %] this invention, In the drawing process as which drawing processability is required, for the purpose of improving the performance as a lubricating oil for drawing processing, it is independent, or two or more sorts of publicly known lubricating oil additive, for example, an oily agent etc., may be combined, and they may be contained in the lubricating oil. As an oily agent, although fatty acid, fatty acid ester, fatty acid metal salt, fatty alcohol, etc. can be used, When the content of addition ingredients, such as an oily agent, increases, there is a possibility that residue, such as bottom oil in a pipe after annealing a coil, and other carbide, may increase, or the residue after annealing may have an adverse effect on a refrigeration system. Therefore, it is preferred that below 10 mass % carries out per all the lubricating oil mass, when below 5 mass % carries out, it is much more preferred, and when content of addition ingredients, such as an oily agent, is made below into 2.5 mass %, it is further much more preferred.

[0032]That is, as for the total amount of polybutene and the partial etherification thing of polyhydric alcohol, it is preferred to use more than 90 mass % per all the

lubricating oil mass, it is much more preferred to use more than 95 mass %, and it is further much more preferred to use more than 97.5 mass %. When an addition ingredient is not contained, but it consists only of a partial etherification thing of polybutene and polyhydric alcohol and the remainder uses the lubricating oil which is inevitable impurities, it is further much more desirable. Annealing is preferred, after finish-machining using the lubricating oil which does not contain an addition ingredient and replacing the adhesion lubricating oil in a pipe by the lubricating oil which does not contain an addition ingredient, when the lubricating oil containing addition ingredients, such as an oily agent, is used as a lubricating oil for drawing processing.

[0033](4) Kinetic viscosity at 40 ** of a lubricating oil : when the kinetic viscosity of 50 thru/or 5000 mm² / second lubricating oil is less than 50 mm² / second, the amount of oil which remains in a pipe may increase after annealing. When the kinetic viscosity of a lubricating oil is less than 50 mm² / second, lubricity may fall. On the other hand, when it is the hyperviscosity that the kinetic viscosity of a lubricating oil exceeds 5000 mm² / second, the residual oil quantity in a pipe after annealing may increase. Therefore, in this invention, it is preferred to make kinetic viscosity of the lubricating oil at 40 ** into 50 thru/or 5000 mm² / second.

[0034]In this invention, the mixed refrigerant of a HFC system refrigerant and a HFC system refrigerant, and hydrocarbon (HC refrigerants), etc. can be used as a refrigerant used for the heat exchanger of a refrigeration system, etc.

[0035]As a HFC system refrigerant, the alkane fluoridation (HFC) whose carbon numbers are 1 thru/or 3 is publicly known, and specifically, Difluoromethane (HFC-32), trifluoromethane (HFC-23), Pentafluoro ethane (HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoro ethane (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoro ethane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), And hydrofluorocarbon (HFC), such as 1 and 1-difluoroethane (HFC-152a), and two or more sorts of these mixtures can be used.

[0036]As a mixed refrigerant of a HFC system refrigerant, for example The mixed refrigerant of 60 HFC-134a of 80 mass % and 20 thru/or HFC-32 of 40 mass %, The mixed refrigerant of 40 thru/or HFC-32 of 70 mass %, 30 to HFC-125 of 60 mass %, 40 HFC-125 of 60 mass % and 40 thru/or a mixed refrigerant with HFC-143a of 60 mass %, The mixed refrigerant of HFC-134a of 60 mass %, HFC-32 of 30 mass %, and HFC-125 of 10 mass %, The mixed refrigerant of 40 HFC-134a of 70 mass % and 15 HFC-32 of 35 mass % and 5 thru/or HFC-125 of 40 mass %, And the mixed refrigerant of 35 thru/or HFC-125 of 55 mass %, 1 to HFC-134a of 15 mass % and 40 thru/or HFC-143 of 60 mass % can be used.

[0037]As a mixed refrigerant of a HFC system refrigerant, specifically, The mixed refrigerant of HFC-134a of 70 mass %, and HFC-32 of 30 mass %, The mixed refrigerant of HFC-32 of 60 mass %, and HFC-125 of 40 mass %, the mixed refrigerant (R410A; Allied Signal, Inc. make.) of HFC-32 of 50 mass %, and HFC-125 of 50 mass % the mixed refrigerant (R410B; Du Pont make.) of Gentron AZ-20, HFC-

32 of 45 mass %, and HFC-125 of 55 mass % the mixed refrigerant (R507C; Allied Signal, Inc. make.) of SUVA AC9100, HFC-125 of 50 mass %, and HFC-134a of 50 mass % The mixed refrigerant of Gentron AZ-50, HFC-32 of 30 mass %, HFC-125 of 10 mass %, and HFC-134a of 60 mass %, the mixed refrigerant (R407C; Du Pont make.) of HFC-32 of 23 mass %, HFC-125 of 25 mass %, and HFC-134a of 52 mass % There are a mixed refrigerant (R404A; the Du Pont make, SUVA HP-62) of SUVA AC9000 and HFC-125 of 44 mass %, HFC-134a of 4 mass %, and HFC-143a of 52 mass %, etc.

[0038]As a hydrocarbon system refrigerant, a carbon number can use the alkane which are 1 thru/or 6, cycloalkane, alkenes, and these mixed refrigerants.

Specifically, methane, ethylene, ethane, propylene, propane, cyclopropane, butane, isobutane, a cyclobutane, methylcyclopropanes, and two or more sorts of these mixtures can be used, for example.

[0039]In this invention, what added various kinds of additive agents if needed to at least one sort chosen from the group which consists of mineral oil and synthetic oil can be used as compressor oil in the refrigerating machine oil used for a refrigeration system, i.e., a refrigeration system.

[0040]As mineral oil used as refrigerating machine oil, specifically, For example, atmospheric distillation and the lubricating oil fraction produced by carrying out distillation under reduced pressure are received in a crude oil, Mineral oil of the paraffin series obtained combining one sort or two sorts or more of refining means among solvent deasphalting, solvent extraction, hydrocracking, solvent dewaxing, contact dewaxing, hydrotreating, sulfuric acid treatment, and clay treatment or a naphthene system can be used.

[0041]Although synthetic oxygenated oils, such as polyolefine, alkylbenzene, ester, ether, silicate, and a polysiloxane, can specifically be used as synthetic oil used as refrigerating machine oil, for example, It is preferred to use polyolefine, alkylbenzene, ester, ether, etc. especially.

[0042]the polyolefine among the synthetic oil used as refrigerating machine oil -- a carbon number -- 2 thru/or 16 -- a carbon number says the homopolymer of the olefin of 2 thru/or 12, copolymers, and these hydrides preferably. When this polyolefine is a copolymer of an olefin in which structures differ, the special restriction may not be in the monomer ratio and monomer arrangement in that copolymer, and they may be any of a random copolymer and an alternating copolymer.

[0043]It may be alpha olefin or may be internal olefins, and further, the olefin monomer which forms polyolefine may be a straight-chain-shape olefin, or may be a letter olefin of branching.

[0044]As an olefin which can be used when manufacturing polyolefine, Specifically, for example Ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, The pentene of isobutene, straight chain shape, or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), The hexene of straight chain shape or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), The heptene of straight chain shape or the letter of

branching (alpha olefin and internal olefins are included), The octene of straight chain shape or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), The nonene of straight chain shape or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), The decene of straight chain shape or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), The undecene of straight chain shape or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), The dodecen of straight chain shape or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), Pentadecene of the tetra decene (alpha olefin and internal olefins are included) of tridecenoic (alpha olefin and internal olefins are included) of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching (alpha olefin and internal olefins are included), And there are hexa decene (alpha olefin and internal olefins are included), these mixtures, etc. of straight chain shape or the letter of branching.

[0045]The alpha olefin ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, isobutene, and whose carbon number are 5 thru/or 12 especially, And it is preferred to use these mixtures and it is much more preferred that a carbon number uses 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, and these mixtures among the alpha olefins which are 5 thru/or 12.

[0046]Above-mentioned polyolefine can be manufactured by arbitrary methods. For example, it can manufacture by the thermal reaction by a non-catalyst, and also publicly known organic peroxide catalysts, such as benzoyl peroxide, can be used, and polyolefine can be manufactured for an olefin homopolymerization or by carrying out copolymerization. As an organic peroxide catalyst, there are Friedel-Crafts catalysts, such as an aluminium chloride, an aluminium chloride polyhydric alcohol system, an aluminium chloride titanium tetrachloride system, an aluminium chloride alkyl tin halide system, and boron fluoride, for example. Ziegler type catalysts, such as an organic salt-ized aluminum titanium tetrachloride system and an organic aluminium titanium tetrachloride system, can also be used. Metallocene type catalysts, such as an aluminoxane zirconocene system and an ionic compound-zirconocene system, And publicly known catalyst systems, such as Lewis acid complex type catalysts, such as an aluminium chloride base system and a boron fluoride-base system, can be used, and an olefin can be made to homopolymerize or copolymerize.

[0047]Although the polyolefine mentioned above can be used as an ingredient of refrigerating machine oil in this invention, Since this polyolefine has a double bond, if thermal stability and oxidation stability are taken into consideration, it may usually use the hydride of the polyolefine which hydrogenated the double bond in a polymer. A proper method can be used as a method of obtaining the hydride of polyolefine, for example, under existence of a publicly known hydrogenation catalyst, polyolefine can be hydrogenated from hydrogen, and the method saturated in the double bond which exists in polyolefine can be used. Two processes of the polymerization process of an olefin and the hydrogenation process of the double bond which exists in a polymer can be performed simultaneously, without carrying out two processes to hydrogenate

one by one, after polymerizing an olefin by choosing the catalyst to be used.

[0048]The inside of the polyolefine which can be used as an ingredient of refrigerating machine oil, ethylene propylene rubber and polybutene (butane-butene (1-butene.) which carries out a byproduction at the time of a naphtha pyrolysis) The copolymer obtained by the polymerization of the mixture fraction of 2-butene and isobutene, Since thermal stability, oxidation stability, viscosity-temperature characteristics, and cold-temperature fluidity are excellent, 1-octene oligomer, 1-decene oligomer, 1-dodecen oligomer, these hydrides, these mixtures, etc. can be used. It is preferred to use an ethylene propylene rubber hydride, a polybutene hydride, 1-octene oligomer hydride, 1-decene oligomer hydride, 1-dodecen oligomer hydrides, and these mixtures especially.

[0049]The double bond is already hydrogenated and the synthetic oil marketed as base oil for lubricating oils, such as ethylene propylene rubber, polybutene, and the Polly alpha olefin, can usually be used as an ingredient of refrigerating machine oil also about these commercial items.

[0050]Although arbitrary things can be used as alkylbenzene among the synthetic oil used as refrigerating machine oil, a carbon number can use the alkylbenzene which has 1 thru/or 4 alkyl groups which are 1 thru/or 40, for example. A carbon number as an alkyl group which are 1 thru/or 40, Specifically, for example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group -- passing -- a PUCHIRU group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, and an undecyl group. The dodecyl, a tridecyl group, a tetradecyl group, a pentadecyl group, a hexadecyl group, A heptadecyl group, an octadecyl group, a nonadecyl group, an icosyl group, a henicosyl group, A docosyl group, a tricosyl group, a tetracosyl group, a pentacosyl group, a hexacosyl group, A heptacocyl group, an octacosyl group, a nonacosyl group, a triacontyl group, A strange triacontyl group, a DOTORIAKONCHIRU group, a TORITORIAKONCHIRU group, A tetratriacontyl group, a pentatriacontyl group, a hexatriacontyl group, There are a heptatriacontyl group, an octatriacontyl group, a nonatriacontyl group, a tetra KONCHIRU group, etc., and the alkylbenzene containing all the isomers can be used as synthetic oil about what has an isomer.

[0051]Although it may be straight chain shape or may be a letter of branching as an alkyl group of alkylbenzene, it is preferred to use the alkylbenzene which has an alkyl group of the letter of branching as synthetic oil from points, such as stability and the viscosity characteristic. Since the alkylbenzene which has also in this a letter alkyl group of branching especially derived from oligomer of olefins, such as propylene, a butene, and isobutylene, is easy to receive, it is preferred to use it as refrigerating machine oil.

[0052]The number of the alkyl group of alkylbenzene, Although it is preferred that they are 1 thru/or 4 pieces, the dialkyl benzene which has the monoalkyl benzene and two alkyl groups which have one alkyl group from a point of stability and availability, and these mixtures can be used as refrigerating machine oil. It may be a mixture of the alkylbenzene which has not only the alkylbenzene of a single structure

but a different structure as alkylbenzene.

[0053]Although not limited for the manufacturing method of alkylbenzene, generally it is compoundable with the synthesizing method shown below. Specifically as aromatic compounds used as a raw material, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, methylethyl benzene, diethylbenzenes, these mixtures, etc. can be used, for example. As an alkylating agent, the carbon number preferably obtained by the polymerization of propylene among low-grade monoolefins, such as ethylene, propylene, a butene, and isobutylene, can use the olefin of the straight chain shape of 6 thru/or 40, or the letter of branching, for example. The carbon number obtained by pyrolyses, such as a wax, heavy oil, a petroleum fraction, polyethylene, and polypropylene, the olefin of the straight chain shape of 6 thru/or 40, or the letter of branching, And n-paraffin can be separated from petroleum fractions, such as kerosene and gas oil, the carbon number obtained by olefin-izing this according to a catalyst can also use the straight-chain-shape olefin of 9 thru/or 40, etc., and the mixture of these olefins can also be used.

[0054]As an alkylation catalyst in the case of alkylation, publicly known alkylation catalysts, such as acid catalysts, such as Friedel-Crafts catalysts, such as an aluminium chloride and zinc chloride, and sulfuric acid, phosphoric acid, a tungstosilicic acid, hydrofluoric acid, and activated clay, can be used again.

[0055]As ester, there are a dibasic acid ester, a polyol ester, complex ester, carbonic ester, etc. among the synthetic oil used as refrigerating machine oil. With the ester which can be used as an ingredient of refrigerating machine oil. As the acid which constitutes ester, and alcohol, when polybasic acid and polyhydric alcohol, such as dibasic acid, are used, only that by which all were esterified substantially is shown and the partial ester which remains without esterifying a carboxyl group, a hydroxyl group, etc. is not included.

[0056]The dibasic acid whose carbon numbers of glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, etc. are 5 thru/or 10 as a dibasic acid ester, Butanol of propanol of methanol, ethanol, straight chain shape, or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The hexanol of the pentanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, To that of straight chain shape or the letter of branching, octanol of PUTANORU, straight chain shape, or the letter of branching, The undecanol of the decanol of the nonanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The tridecanol of the dodecanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The pentadecanol of the tetradecanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The heptadecanol of the hexadecanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The nonadecanol of the octadecanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The henicosanol of the icosanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching, The carbon number which it has the alkyl group of

straight chain shape, such as tetracosanol of the tricosanol of the docosanol of straight chain shape or the letter of branching, straight chain shape, or the letter of branching and straight chain shape, or the letter of branching, or the letter of branching Ester with monohydric alcohol of 1 thru/or 24, And these mixtures can be used and, specifically, a ditridecyl GURUTA rate, a JI 2-ethylhexyl horse mackerel peat, di-isodecyl adipate, a ditridecyl horse mackerel peat, JI 2-ethylhexyl SEBAGETO, these mixtures, etc. can be used.

[0057]It is preferred to use ester of the polyol which has diol or 3 thru/or 20 hydroxyl groups, and fatty acid whose carbon numbers are 6 thru/or 20 as a polyol ester among the ester used as refrigerating machine oil. As diol, specifically, for example Ethylene glycol, 1,3-propanediol, Propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,2-butanediol, 2-methyl-1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, Neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 2-ethyl-2-methyl-1,3-propanediol, 1,7-heptane diol, 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol, There are 2,2-diethyl- 1,3-propanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-Deccan diol, 1,11-undecanediol, 1,12-dodecanediol, etc.

[0058]As polyol which has 3 thru/or 20 hydroxyl groups, Specifically, for example Trimethylolethane, trimethylolpropane, TORIMECHI roll butane, di-(trimethylolpropane), tri-(trimethylolpropane), Pentaerythritol, di-(pentaerythritol), tri-(pentaerythritol), Glycerin, polyglycerin (2 thru/or the icosamer of glycerin), 1 and 3, 5-pentanetriol, Sorbitol, sorbitan, a sorbitol glycerin condensate, adonitol, Polyhydric alcohol, such as arabitol, xylitol, and mannitol, And xylose, arabinose, a ribose, rhamnose, glucose, Fructose, galactose, mannose, a sorbose, cellobiose, There are sugars, such as malt sugar, isomaltose, trehalose, sucrose, raffinose, gentianose, and MEREJITOSU, these partial etherification things, methyl glucoside (glycoside), etc.

[0059]A carbon number as fatty acid which is 6 thru/or 20 specifically, For example, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, There are neo acid etc. the number of the thing of straight chain shape, such as decanoic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, tridecanoic acid, tetradecanoic acid, pentadecanoic acid, hexadecanoic acid, heptadecanoic acid, octadecanoic acid, nonadecanoic acid, icosanoic acid, and oleic acid, or the letter of branching and alpha carbon atoms is [acid] four.

[0060]Specifically, there are a valeric acid, isopentanoic acid, capric acid, pelargonic acid, 2-methyl hexanoic acid, 2-ethylpentanoic acid, caprylic acid, 2-ethylhexanoic acid, normal nonanoic acid, 3,5,5-trimethylhexanoate, etc. A polyol ester has some which have a hydroxyl group of isolation. Preferably especially Neopentyl glycol, trimethylolethane, trimethylolpropane and TORIMECHI roll butane -- di-(trimethylolpropane) -- tri-(trimethylolpropane) and pentaerythritol -- di-(pentaerythritol) -- and it is ester of hindered alcohol, such as tri-(pentaerythritol). Specifically Neopentyl glycol 2-ethylhexanoate, A trimethylolpropane KAPURI rate, trimethylolpropane pelargonate, pentaerythritol 2-ethylhexanoate, pentaerythritol pelargonate, these mixtures, etc. exist.

[0061]With complex ester, among the ester used as refrigerating machine oil. It is

ester of fatty acid and dibasic acid, and monohydric alcohol and polyol, and what was illustrated about the dibasic acid ester and the polyol ester, and the same thing can be used as fatty acid, dibasic acid, monohydric alcohol, and polyol.

[0062]Carbonic ester is carbonic acid, monohydric alcohol, and ester with polyol, and as monohydric alcohol and polyol, What added polyglycol for alkylene oxide besides the above-mentioned thing and the same thing to homopolymerization or the polyglycol which carried out copolymerization, and the above-mentioned polyol can be used.

[0063]As ether which can be used as refrigerating machine oil, although there are polyglycol, polyvinyl ether, a polyphenyl ether, cyclic ether, perfluoro ether, etc., it is preferred to use polyglycol, polyvinyl ether, etc. among these ether.

[0064]As polyglycol, it is preferred to use polyalkylene glycol, its etherification thing, these denaturation compounds, etc. As polyalkylene glycol, homopolymerization or the thing which carried out copolymerization can be used for alkylene oxide, such as ethylene oxide, propylene oxide, and butylene oxide. In polyalkylene glycol, when the alkylene oxide which has a different structure is carrying out copolymerization, there is no restriction in particular in the polymerization form of an oxyalkylene group, and random copolymerization may be carried out to it, or block copolymerization may be carried out.

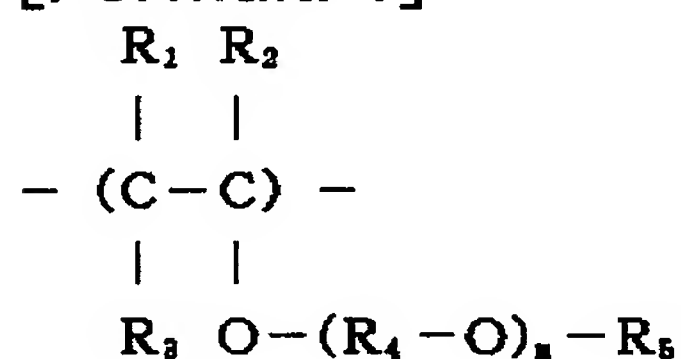
[0065]With the etherification thing of polyalkylene glycol, the hydroxyl group of above-mentioned polyalkylene glycol is etherified. As an etherification thing of polyalkylene glycol, specifically, Monomethyl ether, monoethyl ether, monopropyl ether, Monobutyl ether, monopentyl ether, monohexyl ether, To MONO, PUCHIRU ether, monooctyl ether, monononyl ether, There are PUCHIRU ether, dioctyl ether, dinonyl ether, didecyl ether, etc. to monodecyl ether, wood ether, diethylether, dipropyl ether, dibutyl ether, dipentyl ether, dihexyl ether, and JI.

[0066]As a denaturation compound of polyglycol, there are an alkylene oxide addition, its etherification thing, etc. of polyol. As this polyol, the same polyol as what was illustrated about the polyol ester can be used.

[0067]As polyvinyl ether, what has a constitutional unit expressed with a following general formula (1) can be used.

[0068]

[Formula 1]



However, R_1 , R_2 , and R_3 show a hydrocarbon group a hydrogen atom or whose carbon number is 1 thru/or 8, respectively, and these may be mutually the same or may differ. R_4 is a divalent hydrocarbon group whose carbon numbers are 2 thru/or

10, and R_5 is a hydrocarbon group whose carbon numbers are 1 thru/or 10. Average value of m is an integer of 0 thru/or 10, and for every constitutional unit, R_1 thru/or R_5 may be the same, or may differ. When two or more R_4-O exists (i.e., when m is two or more), two or more R_4-O may be mutually the same, or may differ.

[0069]A prominent effect can be acquired if a lubricating oil for copper pipe processing concerning this invention is used, since influence which a residue in a pipe after annealing of a copper pipe has on a refrigeration system is great when oxygenated synthetic oil is used among these refrigerating machine oil.

[0070]

[Example]Hereafter, the example of the lubricating oil for copper pipe processing concerning this invention is concretely described as compared with the comparative example.

[0071]First, after performing hot extrusion and cold rolling to the ingot of **** deoxidized copper, the lubricating oil for copper pipe processing which has the various characteristics by a bull block was used, drawing of the copper pipe 9.52 mm in diameter whose thickness is 0.41 mm was carried out, and the existence of the seizure of a tool (plug) was evaluated. About printing of a tool, when drawing processing of the predetermined number of times was performed to the product of a byway from the element tube of a large diameter using a plug, that to which seizure did not generate the drawing total length of the copper pipe to a plug as 3 km was made into O, and what seizure generated in drawing below 3 km was made into x.

[0072]Next, after winding around a coiled form the long copper pipe whose length after drawing is 2 km, the obtained long coil copper pipe was annealed with the bright annealing furnace. Before annealing, the reducing gas (DX gas) which contains CO gas, CO_2 gas, and H_2 gas by using nitrogen gas as the main ingredients was passed for 30 minutes in the pipe by 20-l. the flow for /, and the inside of a pipe was replaced by DX gas. The temperature of the controlled atmosphere was set as 600 **, and after carrying out heating annealing for about 25 minutes, this was cooled so that a minimum-temperature part might be held for 10 minutes above at least 450 ** in a bright annealing furnace.

[0073]Subsequently, after the dried air replaced the residual gas in a pipe of the cooled long annealing coil copper pipe, the copper pipe was disassembled and the bottom oil mass in various parts in a pipe was measured by the method shown below. First, after extracting the sample of 15 points from the coiled copper pipe and cutting in length of 10 m, hydrochlorofluorocarbon (HCFC-141b) washed the tube interior and the residual oil adhering to an inner surface was extracted. Next, after warming this residual oil and making a solvent evaporate, residual volume was measured, it converted into the amount of oil which remained per copper pipe 1 m in length, and the maximum bottom oil mass and average bottom oil mass were computed.

[0074]After cutting two pipes for an examination from the manufactured long annealing coil copper pipe, respectively and expanding the end of the pipe for an examination of one of these, insert the end of the pipe for an examination of another side, and a wire size uses the phosphor copper wax wire rod (BCuP-2) which is 1.6 mm, Both were soldered by heating for 6 seconds with propane combustion gas. And when chlorofluorocarbon was filled up with the pressure of 30 kg/cm^2 in a pipe, what gas leakage did not generate was made into O, and what gas leakage generated more non-filling [wax material] was made into x.

[0075]60g of lubricating oils of the example and the comparative example were poured in into the copper pipe, both edges of a winding instrument were crushed, and it annealed by the same annealing conditions as ****. Both the edges of the copper pipe were crushed so that not the state where the inside of a pipe is sealed thoroughly but internal gas could not leak outside easily and might become. And after clearing tube ends after annealing, the ultrasonic cleaner extracted the bottom oil in a pipe using acetone and the mixed solvent of 1 to 1 of n-hexane. Then, annealing bottom oil was made to generate by carrying out distillation under reduced pressure by the pressure of 10mmHg with the temperature of 40 **, and removing a solvent and low boiling point components to an extract.

[0076]Then, in order that the obtained annealing bottom oil might investigate the influence which it has on a refrigeration system, the sealed tube examination was carried out based on the attached document 2 "chemical stability test method (sealed tube test) with a refrigerant" of JIS K2211 "refrigerating machine oil." This detailed test condition is shown below. First, 1.6 mm and length fused the upper part of the glass tube to it, after putting the catalyst which consists of a metal wire which is 50 mm into a glass tube 10 mm in inside diameter, and a 1-ml refrigerant, 1 ml of sample oil, and thickness sealed to it. Next, after holding this glass tube for 14 days at the temperature of 175 **, change of the state of a solution layer was observed. And the case where O, degradation of a catalyst, discoloration of sample oil, nebula, or a sludge existed the case of being changeless was made into x as a result of observation.

[0077]In this example, as sample oil, what mixed 0.3 mg of annealing bottom oil and the refrigerating machine oil 1.0g was used, and the metal wire which consists of iron, copper, aluminum, etc. was used as a catalyst. As a refrigerant, R410A and R407C are used, As refrigerating machine oil, ester oil (tetraester with pentaerythritol, 2-ethylhexanoic acid, and mixed fatty acid (mole ratio 50:50) of 3,5,5-trimethylhexanoate (kinetic viscosity at 40 **: $68 \text{ mm}^2 / \text{second}$)) was used.

[0078]The kind and physical properties of base oil which were used as an ingredient of a lubricating oil are shown in the following table 1, and the kind of partial etherification thing of the polyhydric alcohol used as an ingredient of a lubricating oil is shown in the following table 2. The kind of addition ingredient added to a lubricating oil is shown in the following table 3. A presentation and kinetic viscosity of a lubricating oil are shown in the following table 4, and the evaluation result of

various examinations is shown in the following table 5.

[0079]

[Table 1]

記号	基油の種類	1230cm ⁻¹ における 赤外吸光度 I	40℃における 動粘度 (mm ² /秒)	重量 平均 分子量
B 1	ポリブテン	0.035	2500	970
B 2	ポリブテン	0.032	9000	1210
B 3	ポリブテン	0.025	21000	1836
B 4	ポリブテン	0.021	24000	1980
B 5	溶剤精製鈹油	—	200	—

[0080]

[Table 2]

記号	多価アルコールの部分エーテル化物の種類
A 1	エチレングリコールモノデシルエーテル
A 2	グリセリンモノオクチルエーテル
A 3	トリメチロールプロパンモノノニルエーテル

[0081]

[Table 3]

	添加剤の種類
C 1	オレイン酸メチルエステル
C 2	塩素化パラフィン

[0082]

[Table 4]

	No	潤滑油の組成			潤滑油の 動粘度 (mm ² /秒)
		基油の種類－ 含有量(質量%)	多価アルコールの部分エーテル化物 の種類－含有量 (質量%)	添加剤の種類－ 含有量(質量%)	
実施例	1	B 1 － 99.5	A 1 － 0.5	添加せず	2932
	2	B 1 － 93.0	A 1 － 7.0	添加せず	1380
	3	B 1 － 70.0	A 1 － 30.0	添加せず	90
	4	B 1 － 97.5	A 2 － 2.5	添加せず	2148
	5	B 1 － 76.0	A 2 － 24.0	添加せず	653
	6	B 1 － 95.5	A 3 － 4.5	添加せず	1878
	7	B 1 － 74.0	A 3 － 26.0	添加せず	549
	8	B 2 － 91.0	A 1 － 9.0	添加せず	3343
	9	B 2 － 71.0	A 2 － 29.0	添加せず	1034
	10	B 3 － 70.0	A 2 － 30.0	添加せず	1508
	11	B 3 － 79.0	A 3 － 21.0	添加せず	2844
	12	B 3 － 76.0	A 1 － 24.0	添加せず	1295
比較例	13	B 4 － 70.0	A 1 － 30.0	添加せず	783
	14	B 1 － 99.8	A 1 － 0.2	添加せず	2456
	15	B 5 － 93.0	A 1 － 2.0	C 1 － 5.0	139
	16	B 5 － 83.0	A 3 － 5.0	C 1 － 12.0	92

[0083]
[Table 5]

	No	最大残油 質量 (mg/m)	平均残油 質量 (mg/m)	プラグの 焼付き性	ろう付け 性	シールチューブ試験	
						R410A	R407C
実施例	1	0.39	0.07	○	○	○	○
	2	0.41	0.08	○	○	○	○
	3	0.44	0.09	○	○	○	○
	4	0.43	0.08	○	○	○	○
	5	0.44	0.08	○	○	○	○
	6	0.48	0.09	○	○	○	○
	7	0.46	0.08	○	○	○	○
	8	0.45	0.08	○	○	○	○
	9	0.44	0.08	○	○	○	○
	10	0.43	0.07	○	○	○	○
	11	0.46	0.08	○	○	○	○
	12	0.44	0.08	○	○	○	○
比較例	13	5.13	0.43	×	×	○	○
	14	0.43	0.08	×	○	○	○
	15	8.54	0.56	○	×	×	×
	16	7.98	0.52	○	×	×	×

[0084]As shown in the above-mentioned tables 1 thru/or 5, example No.1 thru/or 12 are using the polybutene and the partial etherification thing of polyhydric alcohol in which the infrared absorbance I in 1230 cm⁻¹ was specified as a lubricating oil. Since the content of each ingredient was specified appropriately, the amount of residual oil after annealing of a coil copper pipe became 0.50 or less mg/m at the maximum, and the seizure of poor soldering and a tool (plug) was not generated. Nebula, a sludge, etc. were not observed in the sealed tube examination.

[0085]On the other hand, although comparative example No.13 was using polybutene as base oil, since the infrared absorbance I in 1230 cm⁻¹ of this polybutene was less than the minimum of this invention range, the amount of residual oil in a pipe increased, and leak occurred after soldering. Since the polybutene content as base oil was over the maximum of this invention range and the content of the partial etherification thing of polyhydric alcohol more than divalent was less than the minimum of this invention range, printing generated comparative example No.14 to the plug. Since comparative example No.15 and 16 were using purified mineral oil as base oil and polybutene was not used, the amount of residual oil in a pipe increased, and leak occurred after soldering. Nebula or a sludge was observed in the sealed tube examination.

[0086]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, in this invention, the